

JP1178509

Publication Title:

PREPARATION OF WATER-ABSORBING RESIN

Abstract:

Abstract of JP1178509

PURPOSE:To form a water-absorbing resin in which a monomer scarcely remains and which has little soluble part for a short reaction time, by polymerizing mildly an aq. mixture of slurry acrylic acid wherein an alkali metal salt of acrylic acid precipitated in the initial stage of polymn. is dispersed under a reduced pressure. **CONSTITUTION:**An aq. mixture contg. a monomer contg. at least 70wt.% acrylic acid 60-90mol.% of carboxyl groups of which are neutralized with an alkali metal salt (pref. Na salt) and a radical initiator and wherein the alkali metal salt of acrylic acid precipitated in the initial stage of polymn. is dispersed in a slurry-like state is polymerized under a standing condition without stirring under a reduced pressure of 0.1-0.9atm. Precipitates of the alkali metal salt of acrylic acid contained in the monomer mixture promote smooth generation of steam in the early stage of polymn. and are dissolved and transferred to a polymer with the progress of the reaction to form a water-absorbing resin wherein the monomer scarcely remains and which contains little soluble part for a short reaction time. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A) 平1-178509

⑤ Int. Cl.⁴C 08 F 20/06
2/10

識別記号

MLR
MBC

庁内整理番号

8620-4J
7224-4J

④ 公開 平成1年(1989)7月14日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑥ 発明の名称 吸水性樹脂の製造方法

⑪ 特 願 昭63-2631

⑫ 出 願 昭63(1988)1月11日

⑬ 発 明 者 早 乙 女 和 雄 東京都杉並区阿佐谷北1丁目41-3

⑭ 出 願 人 早 乙 女 和 雄 東京都杉並区阿佐谷北1丁目41-3

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) カルボキシル基の60～90モル％がアルカリ金属塩に中和されたアクリル酸を少なくとも70重量％含有する単量体およびラジカル開始剤を含み、重合開始時に析出したアクリル酸アルカリ金属塩が分散したスラリー状を呈する水性混合物を0.1～0.9気圧の減圧下でかきまぜることなく重合し、重合体に架橋を導入する吸水性樹脂の製造方法。

(2) アルカリ金属がナトリウムである特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 水性混合物がさらに分散剤として不活性固体粉末を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 水性混合物が架橋剤として親水性多官能不飽和化合物を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、吸水および保水材料として有用な吸水性樹脂の製造方法に関する。架橋により水不溶化され、高度の水膨潤性を有するポリアクリル酸系樹脂が生理用ナプキン、紙おむつなどの吸水剤として用いられている。

従来の技術

ポリアクリル酸系吸水性樹脂は、カルボキシル基の60～90モル％がアルカリ金属塩に中和されたアクリル酸水溶液を重合してつくられ、水に膨潤するが不溶であるために適度の架橋が導入される。

性能の優れた重合体を製造するための要点として、高分子量の重合体に均一な適度の架橋を形成させることがあげられる。高分子量の重合体を得るためには、単量体濃度を高め、比較的低温で重合することが有効である。

水溶液の濃度は、アクリル酸アルカリ金属塩の溶解度および中和度により制約される。カリウム

塩は、ナトリウム塩に比べて溶解度が大であるが、経済性に乏しく、通常ナトリウム塩が使用される。中和度をあげると飽和濃度が低下するが、ヒドロゲルの pH を中性にするため、中和度は通常 70 ~ 80 % に調節される。

ポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造上の問題点は重合反応の制御にある。比較的高濃度の単量体水溶液の重合は烈しく生じ、反応熱によって系の温度は急激に上昇して沸とう状態になる。一方、重合体の生成により反応混合物はゲル状になるため、水蒸気の蒸発が妨げられ、反応は暴走していわゆるポップコーン現象がみられる。溶液の粘度上昇によって重合速度が著しく増大するゲル効果も加わり、温度制御は一層困難で、好ましい品質の製品が得られ難い。

架橋の導入は、過酸化物系ラジカル開始剤を用い、高濃度水溶液の重合に際して生ずる自己架橋、多官能不飽和単量体の共重合、および重合体の官能基に活性な架橋剤による後架橋などの方法が知られる。

単量体水溶液は重合の進行によって高粘度ゲル状となり、さらに架橋によってゴム状になる。従って重合過程で混合物をかきまぜることは装置的な困難を伴う。またゴム状の混合物を強いせん断応力を加えて混練すると、重合体に崩壊が生じ、製品の品質を著しく損なうことが知られている。水溶液を特殊なかきまぜ機構を備えた重合器を用い、減圧下で水を蒸発させて重合する方法（特開昭 62-100507、62-227904）もみられるが、複雑な装置と操作を必要とする。

問題点を解決するための手段

重合反応を減圧下に行ない、高濃度の反応系から水蒸気の円滑な放出が可能であれば、高分子量の重合体を得られる。

本発明者は、先にパルプを含むスラリー状混合物を重合すると、水蒸気の円滑な発生により重合温度を有効に制御できることを見出した（特願昭 62-184365）。

睡度の架橋で可溶部の少ない製品を得るための重合条件として、反応混合物中の単量体濃度を高

重合方法として次のような方法が提案されている。(1) 単量体水溶液を炭化水素溶媒中に懸濁分散させて重合^す逆相懸濁重合（特開昭 53-46389）、(2) 多価アルコールを含む水溶液をレッドックス系ラジカル開始剤を用いて重合する方法（特開昭 55-84304）、(3) 苛性カリで中和した高濃度水溶液を薄層状にて重合する方法（特開昭 58-49714）。

発明が解決しようとする問題点

アクリル酸水溶液の重合において、反応熱を外部冷却により除去する前記(1)および(2)の方法では、大量の有機溶媒の使用あるいは特殊な装置による長時間重合などの経済的に不利な要因を含む。また(3)の方法は高価な苛性カリの使用および重合温度の制御が実質的に困難であるといった問題があげられる。

溶液重合の反応熱を除去する方法として、溶媒の蒸発潜熱によるのが最も効果的であり、水溶液の場合水の蒸発潜熱が高いので特に好ましいが、前述の如き困難が指摘される。

め、重合温度を 100℃ 以下の比較的低温に保つことがあげられる。可溶部は低分子量重合体に由来する。重合反応が進行してゲル効果がみられる段階では、停止反応が抑制され、高分子量重合体が生成する。低分子量重合体は主として重合反応の初期に生成する。従って、反応初期において、減圧下で水蒸気の円滑な発生を促すことが肝要である。

上記の思想に基づいて研究し、次の顕著なる事実が見出された。

重合開始時にアクリル酸アルカリ金属塩の沈殿が分散したスラリー状の高濃度混合物を重合する場合、微粉状の沈殿が蒸溜に際しての沸石と同様に作用し、円滑な沸とう状態がみられる。次の比較実験によって本発明の特徴が示される。

苛性ソーダにより中和度 75 % に調節されたアクリル酸の(1)濃度 42 % の水溶液、(2)沈殿を含む濃度 55 % のスラリー状混合物および(3)それに単量体の 6 % 重量の精製木材パルプを加えてなるスラリー状混合物を過硫酸カリを用いて重合し、反

反系の温度上昇を比較した。(1)は急激な温度上昇とともにポップコーン現象を伴い、最高温度が120℃を越えた。(2)および(3)は水蒸気が円滑に発生し、初期では100℃近辺で温度差は殆どみられず、ゲル化後に最高温度に到達し、それぞれ110℃および105℃であった。(2)、(3)は(1)よりも高濃度で重合反応速度が大であるにも拘らず、水蒸気の円滑な発生により温度が低く保たれる。(2)と(3)は最高温度に差がみられるが、初期では殆ど差がないことは顕著なる事実である。生成物はいずれも自己架橋が生じ、吸水性樹脂である。生成物の水可溶部をカルシウム沈澱法により測定し、(1) > (2) = (3)の関係が見出された。

減圧重合により重合温度を低温に制御することが可能である。この場合、(1)は効果が著しく妨げられるのに対して、(2)および(3)は同様な温度低下効果が認められる。

アクリル酸の中和には、経済性および人体に対する安全性の点から、通常苛性ソーダが用いられる。中和度70～80%の飽和濃度は50～40

ミジノプロパン)塩酸塩などのアゾ系開始剤が用いられ、添加量は通常単量体に対して0.05～0.5重量%である。

架橋の導入は公知の方法で行なわれる。過酸化系開始剤の場合、自己架橋が生じる。アゾ系開始剤では自己架橋が生じないので、メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレートなどの多官能不飽和化合物を共重合する方法が選ばれる。

単量体の少量成分として場合によって30重量%未満の組成で加えられる共重合単量体には、アクリルアミド、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸などが含まれる。然し通常アクリル酸単独で目的とする吸水性樹脂製品が得られる。

上記の要領で調製されたスラリー状混合物は重合器中に層状に置かれ、かきまぜることなく減圧下に加熱して重合される。連続的に重合する方法として、ベルトコンベヤー方式が採用できる。重合温度は100℃以下に制御することが好ましく、通常60～80℃に調節するため、0.4～0.8気

圧であり、重合開始温度である40～60℃にて沈澱が存在する本発明における単量体濃度は通常50～60%である。アクリル酸水溶液を烈しくかきまぜながら苛性ソーダ水溶液を加えると、微細な沈澱を含む安定なスラリーが得られる。

分散安定性を高め、さらに重合時における水蒸気発生を促進する助剤として、不活性固体粉末の添加が有効である。単量体および重合体に対して不活性な固体粉末として、シリカ、アルミナ、タルク、雲母、酸化チタン、ガラス等の無機物およびポリアミド、ポリエステル等の有機合成樹脂の微粉末があげられる。粉末は粒径が10ミクロン以下の微粉末が好適である。添加量は特に制限されないが、通常重合体100部に対して20部以下である。

重合開始剤として、過硫酸アンモン、過硫酸カリ、こはく酸過酸化物などの過酸化物、およびこれら過酸化物と亜硫酸ソーダ、アスコルビン酸などの還元剤を組合わせたレドックス系開始剤、アゾビス(4-シアノ吉草酸)、アゾビス(2-ア

田の減圧下で重合される。重合反応は通常10～20分以内に実質的に終了する。

作用

単量体混合物に含まれるアクリル酸アルカリ金属塩の沈澱は、重合の初期に水蒸気の円滑な発生を促す役割を果し、反応の進行とともに溶解して重合体に転化し、単量体の残存は殆どみられず、短時間の反応で可溶部の少ない吸水性樹脂が生成する。重合は実質的に静置状態で行われ、高価で特殊な装置を必要とせず、簡単な操作で実施される。

実施例1

アクリル酸72部に水14.5部を加えた水溶液に濃度48%の苛性ソーダ水溶液62.5部を烈しくかきまぜながら加えて中和した。生成物はアクリル酸ナトリウム塩の微細な沈澱が分散した濃度55%のスラリー状混合物である。該混合物に過硫酸カリ0.1部を加え、重合器中に厚さ2cmの層状に置き、窒素置換した後圧力を0.5気圧に調節し、底部より加熱して重合した。系の温度は80

でまで上昇し、約10分間で重合は実質的に終了した。生成物を細断して乾燥し、粉碎して樹脂粉末を得た。

粉末試料0.5を純水1.4および0.9%食塩水200mlにそれぞれ加え、1時間放置後、ヒドロゲルを80メッシュの金網上に濾別して秤量し、吸水倍率は、純水に対して540倍、0.9%食塩水に対して58倍であった。

可溶部の測定は、0.9%食塩水の濾液について、食品添加物用ポリアクリル酸ナトリウムの低重合物測定法に準じて行ない、塩化カルシウム水溶液の添加で生成した沈澱を秤量し、可溶部は5.2%と求められた。

実施例2

実施例1の単量体混合物に0.05部のメチレンビスアクリルアミドを添加し、実施例1と同様にして重合し、樹脂粉末を得た。吸水倍率は、純水に対して380倍、0.9%食塩水に対して45倍、また可溶部は2.1%であった。

粉末を調製した。吸水倍率は純水に対して580倍、0.9%食塩水に対して60倍、可溶部は19%であった。

実施例3、4

実施例1の単量体混合物に微粒状シリカ(アエロジル、平均粒径0.02ミクロン)5部(実施例3)および雲母微粉末(平均粒径0.8ミクロン)5部(実施例4)をそれぞれ添加した。これらの固体粉末の添加によりスラリーの分散安定性は著しく改善され、長時間放置しても沈降がみられなかった。実施例1と同様に重合して次の結果が得られた。

(実施例3) 吸水倍率520倍(純水)、
56倍(0.9%食塩水、可溶部4.6%)

(実施例4) 吸水倍率530倍(純水)、
55倍(0.9%食塩水、可溶部4.8%)

比較例1

アクリル酸72部に水87部を加えた水溶液に濃度48%の苛性ソーダ水溶液を加え、中和度75%、濃度40%の水溶液を得た。これに過硫酸カリ0.1部を加え、実施例1と同様に重合し、樹脂

特許出願人

早乙女 和 雄